

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-181506

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl. C08L 83/04
C09D183/04

(21)Application number : 11-367061

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 24.12.1999

(72)Inventor : KUROSAWA TAKAHIKO
HAYASHI EIJI
SHIODA ATSUSHI
YAMADA KINJI

(54) FILM-FORMING COMPOSITION, FILM-FORMING METHOD AND FILM WITH REDUCED DENSITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide film-forming compositions which are useful as the interlaminar insulating films in semiconductor elements and the like and excel in dielectric properties and water absorption properties and can obtain films with voids of small size and a reduced density and furthermore, excel in storage stability.

SOLUTION: The film-forming compositions comprise (A) a hydrolyzate condensate obtained by hydrolyzing at least one silane compound selected from the group consisting of (1) a compound represented by the formula: $\text{RaSi}(\text{OR1})_4\text{-a}$, (2) a compound represented by the formula: $\text{Si}(\text{OR2})_4$, and (3) a compound represented by the formula: $\text{R3b}(\text{R4O})_3\text{-bSi}(\text{R7})_d\text{-Si}(\text{OR5})_3\text{-cR6c}$ in the presence of an alkali catalyst and condensing the hydrolyzate and (B) an organic compound having a boiling point or a decomposition temperature of 250-450° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181506

(P2001-181506A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	4 J 0 0 2
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平11-367061	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成11年12月24日 (1999. 12. 24)	(72) 発明者	黒澤 孝彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	林 英治 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物、膜の形成方法および低密度化膜

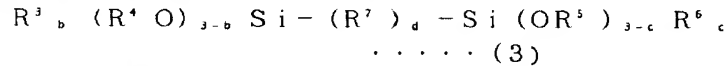
(57) 【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜として有用な、誘電率特性、吸水率特性に優れ、かつ空隙サイズが小さい、低密度化膜が得られ、しかも貯蔵安定性に優れる、膜形成用組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) ① $R_3Si(OR^1)_2$ で表される化合物、② $Si(OR^2)_4$ で表される化合物、および③ $R^3(R^4O)_2Si-(R^7)_2-Si(OR^5)_3$ 、 R^6 で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物をアルカリ触媒の存在下で加水分解し、縮合した加水分解縮合物、ならびに、(B) 沸点または分解温度が250～450℃である有機化合物、を含有する膜形成用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物、および下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物をアルカリ触媒の存在下で加水分解し、縮合した加水分解縮合物、ならびに *



〔式中、 $R^3 \sim R^6$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 b および c は同一または異なり、 $0 \sim 2$ の数を示し、 R^7 は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n$ 。- で表される基(ここで、 n は $1 \sim 6$ の整数である)、 d は 0 または 1 を示す。〕

(B) 成分：沸点または分解温度が $250 \sim 450^\circ\text{C}$ である有機化合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (B) 成分が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライドおよび(メタ)アクリル系重合体の群から選ばれた少なくとも1種の有機ポリマーである請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 (B) 成分が、下記(B-1)～(B-5)より選ばれた少なくとも1種の有機ポリマーである請求項2記載の膜形成用組成物。

(B-1) 繰り返し単位中の炭素数が $2 \sim 12$ のポリアルキレングリコール化合物

(B-2) 炭素数 $2 \sim 12$ の脂肪族鎖およびエステル結合を繰り返し単位中に含むポリエステル化合物

(B-3) 繰り返し単位中の炭素数が $2 \sim 12$ の脂肪族ポリカーボネート

(B-4) 炭素数 $2 \sim 12$ の脂肪族ジカルボン酸から得られるポリアンハイドライド

(B-5) ポリオキシエチル基、ポリオキシプロピル基、アミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基の群より選ばれた少なくとも1種を有する(メタ)アクリル系重合体

【請求項4】 請求項1～3いずれか1項記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法。

【請求項5】 請求項1～3いずれか1項記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、(B)成分の沸点もしくは分解温度未満の温度で加熱して(A)成分を一部硬化させ、次いで上記(B)成分の沸点もしくは分解温度以上の温度で加熱を行ない硬化させる請求項4記載の膜の形成方法。

【請求項6】 請求項1～3いずれか1項記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、(B)成分の沸点もしくは分解温度以上の温度で加熱を行ない硬化させる請求項4記載の膜の形成方法。

【請求項7】 請求項4～6いずれか1項記載の膜の形



(式中、 R は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 R^1 は1価の有機基、 a は $1 \sim 2$ の整数を示す。)



(式中、 R^2 は1価の有機基を示す。)

成方法によって得られる低密度化膜。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、貯蔵安定性に優れ、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、誘電率特性、吸水性特性などに優れ、かつ空隙サイズが小さい塗膜が形成可能な膜形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ(SiO_2)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率でかつクラック耐性に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになってきている。

【0003】そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれた少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。しかしながら、従来の無機系層間絶縁膜材料の誘電率は、3.0以上であり、高集積化には不十分である。

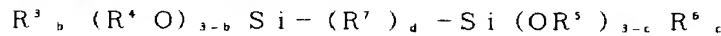
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、貯蔵安定性に優れ、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、膜厚均一性、誘電率特性、吸水性特性に優れ、空隙サイズが小さい塗膜を形成することが可能な膜

形成用組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 下記一般式(1)で表される化合物(以下「化合物(1)」ともいう)、下記一般式(2)で表される化合物(以下「化合物(2)」ともいう)、および下記一般式(3)で表される化合物(以下「化合物(3)」ともいう)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物をアルカ



.....(3)

〔式中、 $R^3 \sim R^6$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 b および c は同一または異なり、0~2の数を示し、 R^7 は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n-$ で表される基(ここで、 n は1~6の整数である)、 d は0または1を示す。〕

(B) 成分; 沸点または分解温度が250~450℃である有機化合物を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関する。ここで、上記(B)成分は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライドおよび(メタ)アクリル系重合体の群から選ばれた少なくとも1種の有機ポリマー(以下「(B)有機ポリマー」ともいう)が好ましい。また、この(B)有機ポリマーとしては、下記(B-1)~(B-5)より選ばれた少なくとも1種が好ましい。

(B-1) 繰り返し単位中の炭素数が2~12のポリアルキレングリコール化合物

(B-2) 炭素数2~12の脂肪族鎖およびエステル結合を繰り返し単位中に含むポリエステル化合物

(B-3) 繰り返し単位中の炭素数が2~12の脂肪族ポリカーボネート

(B-4) 炭素数2~12の脂肪族ジカルボン酸から得られるポリアンハイドライド

(B-5) ポリオキシエチル基、ポリオキシプロピル基、アミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基の群より選ばれた少なくとも1種を有する(メタ)アクリル系重合体

次に、本発明は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法に関する。ここで、上記膜の形成方法としては、①上記膜形成用組成物を基板に塗布し、(B)成分の沸点もしくは分解温度未満の温度で加熱して(A)成分を一部硬化させ、次いで上記(B)成分の沸点もしくは分解温度以上の温度で加熱を行ない硬化させるか、②上記膜形成用組成物を基板に塗布し、(B)成分の沸点もしくは分解温度以上の温度で加熱を行ない硬化させることが好ましい。次に、本発明は、上記膜の形成方法によって得られる低密度化膜に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、膜を形成するベースポリマーとして、(A)成分〔化合物(1)~(3)の群

*リ触媒の存在下で加水分解し、縮合した加水分解縮合物

(以下「(A)加水分解縮合物」ともいう)、ならびに
 $R^1Si(OR^2)_a, \dots \dots (1)$

(式中、 R は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 R^1 は1価の有機基、 a は1~2の整数を示す。)

$Si(OR^2)_b, \dots \dots (2)$

(式中、 R^2 は1価の有機基を示す。)

から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を、アルカリ触媒の存在下で加水分解、縮合した加水分解縮合物

(加水分解物および/またはその縮合物)を、また多孔質を形成する材料として特定の沸点または分解温度を有する(B)有機化合物を用いる。かくて、(A)~(B)成分を含有する本発明の組成物を、浸漬またはスピンコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布し、加熱により、(B)有機化合物の除去と、

(A)成分の熱重縮合を行なうと、(A)成分がガラス質または巨大高分子の膜を形成するとともに、(B)有機化合物が分解・除去されることにより、微細孔が形成される。得られる膜は、空隙サイズが小さい多孔質の低密度膜であり、誘電率が低く、低吸水性のため電気的特性の安定性に優れ、層間絶縁膜材料を形成することができ

【0007】ここで、(A)加水分解縮合物とは、上記化合物(1)~(3)の群から選ばれた少なくとも1種の加水分解物および/またはその縮合物である。ここで、(A)成分における加水分解物とは、上記(A)成分を構成する化合物(1)~(3)に含まれる R^1O- 基、 R^2O- 基、 R^4O- 基および R^5O- 基のすべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、(A)成分における縮合物は、(A)成分を構成する化合物(1)~(3)の加水分解物のシラノール基が縮合して $Si-O-Si$ 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0008】以下、本発明に用いられる(A)~(B)成分などについて説明し、次いで、本発明の組成物の調製方法などについて詳述する。

【0009】(A)加水分解縮合物

(A)加水分解縮合物は、上記化合物(1)~(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物をアルカリ触媒の存在下に、加水分解・縮合して得られる。

化合物(1); 上記一般式(1)において、 R および R^1 の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、

アリル基、グリンジル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において、Rは1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1〜5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0010】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリ-isoproポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-プロポキシシラン、フルオロトリ-isoproポキシシラン、フルオロトリ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-sec-ブトキシシラン、フルオロトリ-tert-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど；

【0011】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-isoproポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-isoproポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-プロポキシシラン、ビニルトリ-isoproポキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリ-sec-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-isoproポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-isoproポキシシラン、i-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、i-プロピルトリフェノキシシラ

ン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-isoproポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、sec-ブチルトリ-isoproポキシシラン、sec-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリ-isoproポキシシラン、t-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、t-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-n-プロポキシシラン、フェニルトリ-isoproポキシシラン、フェニルトリ-n-ブトキシシラン、フェニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、γ-トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；

【0012】ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-n-プロポキシシラン、ジメチルジ-isoproポキシシラン、ジメチルジ-n-ブトキシシラン、ジメチルジ-sec-ブトキシシラン、ジメチルジ-tert-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ-n-プロポキシシラン、ジエチルジ-isoproポキシシラン、ジエチルジ-n-ブトキシシラン、ジエチルジ-sec-ブトキシシラン、ジエチルジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-プロピルジ-isoproポキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-ブトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-プロピルジフェノキシシラン、ジ-isoproポビルジメトキシシラン、ジ-isoproポビルジエトキシシラン、ジ-isoproポビルジ-n-プロポ

キシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-iso-プロ
ボキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-n-プロ
キシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-sec-プロ
キシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-tert-プロ
キシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-フェノキシシ
ラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチ
ルジエトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-n-プロボ
キシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-iso-プロボキシ
シラン、ジ-n-ブチル-ジ-n-プロトキシシラン、ジ
-n-ブチル-ジ-sec-プロトキシシラン、ジ-n-
ブチル-ジ-tert-プロトキシシラン、ジ-n-ブチ
ル-ジ-フェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメト
キシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ
-sec-ブチル-ジ-n-プロボキシシラン、ジ-s
ec-ブチル-ジ-iso-プロボキシシラン、ジ-s
ec-ブチル-ジ-n-プロトキシシラン、ジ-sec-
ブチル-ジ-sec-プロトキシシラン、ジ-sec-ブ
チル-ジ-tert-プロトキシシラン、ジ-sec-ブ
チル-ジ-フェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジ
メトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラ
ン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-プロボキシシラ
ン、ジ-tert-ブチル-ジ-iso-プロボキシシ
ラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-プロトキシシラ
ン、ジ-tert-ブチル-ジ-sec-プロトキシシラ
ン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-プロトキシシ
ラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェノキシシラン、
ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル-ジ-エトキ
シシラン、ジフェニル-ジ-n-プロボキシシラン、ジ
フェニル-ジ-iso-プロボキシシラン、ジフェニル
-ジ-n-プロトキシシラン、ジフェニル-ジ-sec-
プロトキシシラン、ジフェニル-ジ-tert-プロトキシ
シラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルト
リメトキシシランなど；を挙げることができる。

【0013】好ましくは、メチルトリメトキシシラン、
メチルトリエトキシシラン、メチルトリー-n-プロボキ
シシラン、メチルトリー-iso-プロボキシシラン、エ
チルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、
ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラ
ン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキ
シシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエト
キシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエ
トキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニ
ルジエトキシシランである。これらは、1種あるいは2
種以上を同時に使用してもよい。

【0014】化合物(2)；上記一般式(2)におい
て、R²で表される1価の有機基としては、先の一般式
(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式
(2)で表される化合物の具体例としては、テトラメト
キシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロ
ボキシシラン、テトラ-iso-プロボキシシラン、テ

トラ-n-プロトキシシラン、テトラ-sec-プロトキシシ
ラン、テトラ-tert-プロトキシシラン、テトラフェ
ノキシシランなどが挙げられる。

【0015】化合物(3)；上記一般式(3)におい
て、R³～R⁶で表される1価の有機基としては、先の
一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一
般式(3)のうち、R⁷が酸素原子の化合物としては、
ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキ
サン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1,
3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、
1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシ
ロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフェノキシ-3
-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメ
トキシ-3-エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3
-ペンタエトキシ-3-エチルジシロキサン、1, 1,
1, 3, 3-ペンタフェノキシ-3-エチルジシロキサ
ン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニ
ルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ
-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペン
タフェノキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1,
3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサ
ン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチ
ルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ
-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テト
ラメトキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1,
3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジエチルジシロキサ
ン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジエ
チルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ
-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テ
トラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1,
1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジフェニルジ
シロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-
トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ
-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリ
フェノキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、
1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリエチルジ
シロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-
トリエチルジシロキサン、1, 1, 3-トリフェノ
キシ-1, 3, 3-トリエチルジシロキサン、1,
1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシ
ロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリ
フェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリフェノキシ
-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジ
メトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサ
ン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチ
ルジシロキサン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3,
3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ
-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-
ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサ
ン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラエ

チルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。

【0016】これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。

【0017】また、一般式(3)において、dが0の化合物としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジメトキシメチルシラン、1, 1, 2, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリ

2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

【0018】これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを、好ましい例として挙げることができる。

【0019】さらに、一般式(3)において、R' が-(CH₂)_n。で表される基の化合物としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ

メトキシメチルシリル) - 2 - (トリメトキシシリル) エタン、1 - (ジエトキシメチルシリル) - 2 - (トリエトキシシリル) エタン、1 - (ジ-n-プロポキシメチルシリル) - 2 - (トリ-n-プロポキシシリル) エタン、1 - (ジ-i-プロポキシメチルシリル) - 2 - (トリ-i-プロポキシシリル) エタン、1 - (ジ-n-ブトキシメチルシリル) - 2 - (トリ-n-ブトキシシリル) エタン、1 - (ジ-sec-ブトキシメチルシリル) - 2 - (トリ-sec-ブトキシシリル) エタン、1 - (ジ-t-ブトキシメチルシリル) - 2 - (トリ-t-ブトキシシリル) エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル) メタン、ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル) メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル) メタン、1、2-ビス(ジメトキシメチルシリル) エタン、1、2-ビス(ジエトキシメチルシリル) エタン、1、2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル) エタン、1、2-ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル) エタン、1、2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル) エタン、1、2-ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル) エタン、1、2-ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル) エタン、1、2-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1、2-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼン、1、2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル) ベンゼン、1、2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル) ベンゼン、1、2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル) ベンゼン、1、2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル) ベンゼン、1、2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル) ベンゼン、1、3-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1、3-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼン、1、3-ビス(トリ-n-プロポキシシリル) ベンゼン、1、3-ビス(トリ-i-プロポキシシリル) ベンゼン、1、3-ビス(トリ-n-ブトキシシリル) ベンゼン、1、3-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル) ベンゼン、1、3-ビス(トリ-t-ブトキシシリル) ベンゼン、1、4-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1、4-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼン、1、4-ビス(トリ-n-プロポキシシリル) ベンゼン、1、4-ビス(トリ-i-プロポキシシリル) ベンゼン、1、4-ビス(トリ-n-ブトキシシリル) ベンゼン、1、4-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル) ベンゼン、1、4-ビス(トリ-t-ブトキシシリル) ベンゼンなど挙げることができる。

【0020】これらのうち、ビス(トリメトキシシリル) メタン、ビス(トリエトキシシリル) メタン、1、2-ビス(トリメトキシシリル) エタン、1、2-ビス(トリエトキシシリル) エタン、1 - (ジメトキシメチ

ルシリル) - 1 - (トリメトキシシリル) メタン、1 - (ジエトキシメチルシリル) - 1 - (トリエトキシシリル) メタン、1 - (ジメトキシメチルシリル) - 2 - (トリメトキシシリル) エタン、1 - (ジエトキシメチルシリル) - 2 - (トリエトキシシリル) エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル) メタン、1、2-ビス(ジメトキシメチルシリル) エタン、1、2-ビス(ジエトキシメチルシリル) エタン、1、2-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1、2-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼン、1、3-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1、3-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼン、1、4-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1、4-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼンなどを好ましい例として挙げることができる。

【0021】本発明において、(A) 成分を構成する化合物(1) ~ (3) としては、上記化合物(1)、

(2) および(3) の1種もしくは2種以上を用いることができる。

【0022】なお、上記(A) 成分を構成する化合物

(1) ~ (3) の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、 R^1 O-基、 R^2 O-基、 R^3 O-基および R^4 O-基の総量1モル当たり、5~50モルの水を用いることが好ましく、7~30モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が5モルより少ない場合は、十分な誘電率と弾性率が得られない場合があり、一方、50モルより多い場合は、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化が生じる場合がある。

【0023】アルカリ触媒；本発明の(A) 加水分解縮合物を製造するに際しては、上記化合物(1) ~ (3) の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、アルカリ触媒を用いる。アルカリ触媒を用いることにより、低誘電率かつ高弾性率の塗膜を得ることができる。アルカリ触媒としては、無機塩基のほか、有機塩基などが挙げられる。ここで、無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。また、有機塩基としては、例えば、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、N-メチルメタノールアミン、N-エチルメタノールアミン、N-プロピルメタノールアミン、N-ブチルメタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-プロピルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルプロパノールアミン、N-エチルプロパノールアミン、N-ブチルプロパノールアミン、N-メチルブタノールアミン、N-エチルブタノールアミン、N-プロピルブタノールアミン、N-ブチルブタノールアミン、N、N

ージメチルメタノールアミン、N、N-ジエチルメタノールアミン、N、N-ジプロピルメタノールアミン、N、N-ジブチルメタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、N、N-ジプロピルエタノールアミン、N、N-ジブチルエタノールアミン、N、N-ジメチルプロパノールアミン、N、N-ジエチルプロパノールアミン、N、N-ジプロピルプロパノールアミン、N、N-ジブチルプロパノールアミン、N、N-ジメチルブタノールアミン、N、N-ジエチルブタノールアミン、N、N-ジプロピルブタノールアミン、N、N-ジブチルブタノールアミン、N-メチルジメタノールアミン、N-エチルジメタノールアミン、N-プロピルジメタノールアミン、N-ブチルジメタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-プロピルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-メチルジプロパノールアミン、N-エチルジプロパノールアミン、N-プロピルジプロパノールアミン、N-ブチルジプロパノールアミン、N-メチルジブタノールアミン、N-エチルジブタノールアミン、N-プロピルジブタノールアミン、N-ブチルジブタノールアミン、N-(アミノメチル)メタノールアミン、N-(アミノメチル)エタノールアミン、N-(アミノメチル)プロパノールアミン、N-(アミノメチル)ブタノールアミン、N-(アミノエチル)メタノールアミン、N-(アミノエチル)エタノールアミン、N-(アミノエチル)プロパノールアミン、N-(アミノエチル)ブタノールアミン、N-(アミノプロピル)メタノールアミン、N-(アミノプロピル)エタノールアミン、N-(アミノプロピル)プロパノールアミン、N-(アミノプロピル)ブタノールアミン、N-(アミノブチル)メタノールアミン、N-(アミノブチル)エタノールアミン、N-(アミノブチル)プロパノールアミン、N-(アミノブチル)ブタノールアミン、メトキシメチルアミン、メトキシエチルアミン、メトキシプロピルアミン、メトキシブチルアミン、エトキシメチルアミン、エトキシエチルアミン、エトキシプロピルアミン、エトキシブチルアミン、プロポキシメチルアミン、プロポキシエチルアミン、プロポキシプロピルアミン、プロポキシブチルアミン、ブトキシメチルアミン、ブトキシエチルアミン、ブトキシプロピルアミン、ブトキシブチルアミン、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、N、N-ジメチルアミン、N、N-ジエチルアミン、N、N-ジプロピルアミン、N、N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチ

レンジアミン、テトラプロピルエチレンジアミン、テトラブチルエチレンジアミン、メチルアミノメチルアミン、メチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルアミノブチルアミン、エチルアミノメチルアミン、エチルアミノエチルアミン、エチルアミノプロピルアミン、エチルアミノブチルアミン、プロピルアミノメチルアミン、プロピルアミノエチルアミン、プロピルアミノプロピルアミン、プロピルアミノブチルアミン、ブチルアミノメチルアミン、ブチルアミノエチルアミン、ブチルアミノプロピルアミン、ブチルアミノブチルアミン、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、モルホリン、メチルモルホリン、ジアザビスクロオクラン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセンなどを挙げることができる。これらのアルカリ触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0024】上記アルカリ触媒の使用量は、化合物

(1)～(3)中のR¹ O-基、R² O-基、R⁴ O-基およびR⁵ O-基で表される基の総量1モルに対して、通常、0.00001～0.5モル、好ましくは0.00005～0.1モルである。アルカリ触媒の使用量が上記範囲内であれば、反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ない。

【0025】このようにして得られる(A)加水分解縮合物の分子量は、GPC(屈折率、粘度、光散乱測定)法による重量平均分子量で、好ましくは5万～1,000万、さらに好ましくは10万～900万、特に好ましくは20万～800万である。5万未満では、十分な誘電率と弾性率が得られない場合があり、一方、1,000万より大きい場合は、塗膜の均一性が低下する場合がある。また、このようにして得られる(A)加水分解縮合物は、粒子状の形態をとっていないことにより、基板状への塗布性が優れるという特徴を有している。粒子状の形態をとっていないことは、例えば透過型電子顕微鏡観察(TEM)により確認される。

【0026】なお、(A)成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、化合物(2)は、化合物(1)～(3)の総量中、5～75重量%、好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは15～70重量%である。また、化合物(1)および/または(3)は、化合物(1)～(3)の総量中、95～25重量%、好ましくは90～30重量%、さらに好ましくは85～30重量%である。化合物(2)が、化合物(1)～(3)の総量中、5～75重量%であることが、得られる塗膜の弾性率が高く、かつ低誘電性に特に優れる。ここで、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(1)～(3)中のR¹ O-基、R² O-基、R⁴ O-基およびR⁵ O-基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。また、(A)成分としては、得られる組

成物の貯蔵安定性がより優れるので、化合物(1)および化合物(2)の加水分解縮合物であることが好ましい。

【0027】さらに、(A)加水分解縮合物では、化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を、アルカリ触媒の存在下に加水分解・縮合して、加水分解縮合物とし、好ましくはその重量平均分子量を5万～1,000万となすが、その後、組成物のpHを7以下に調整することが好ましい。pHを調整する方法としては、

①pH調整剤を添加する方法、

②常圧または減圧下で、組成物中よりアルカリ触媒を除去する方法、

③窒素、アルゴンなどのガスをバブリングすることにより、組成物中からアルカリ触媒を除去する方法、

④イオン交換樹脂により、組成物中からアルカリ触媒を除く方法、などが挙げられる。これらの方法は、それぞれ、組み合わせて用いてもよい。

【0028】ここで、上記pH調整剤としては、無機酸や有機酸が挙げられる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸、シュウ酸などを挙げることができる。また、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサ酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサ酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸などを挙げることができる。

【0029】上記pH調整剤による組成物のpHは、7以下、好ましくは1～6に調整される。このように、加水分解縮合物の重量平均分子量を5万～1,000万となしたのち、上記pH調整剤により上記範囲内にpHを調整することにより、得られる組成物の貯蔵安定性が向上するという効果が得られる。pH調整剤の使用量は、組成物のpHが上記範囲内となる量であり、その使用量は、適宜選択される。

【0030】(B)有機化合物

(B)成分は、沸点または分解温度が250～450℃である有機化合物である。(B)成分としては、好ましくはポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、および(メタ)アクリル系重合体の群から選ばれた少なくとも1種である。

【0031】このうち、(B)成分を構成するポリエーテルとしては、繰り返し単位中の炭素数が2～12のポリアルキレングリコール化合物を挙げることができ、例

えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールブロックコポリマー、およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのほか、ポリエチレングリコールモノベンチルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ポリエチレングリコールモノベプチルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクチルエーテル、ポリエチレングリコールモノノニルエーテル、ポリエチレングリコールモノデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノウンデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノドデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノテトラデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノペンタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキサデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘプタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノノナデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノイコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘニコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノドコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノテトラコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノペンタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキサコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘプタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノノナコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリアコンタニルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキルエーテル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキルエーテル誘導体；

【0032】ポリエチレングリコールモノ-p-メチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-エチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-プロピルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ブチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ペンチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘキシルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘプチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-オクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-10
ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-デカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ウンデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ドデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-トリデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-テトラデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ペンタデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘキサデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘプタデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-10
オクタデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ノナデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-イコサニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘニコサニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ドコサニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-トリコサニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-テトラコサニルフェニルエーテルなどのポリエチレングリコール-p-アルキルフェニルエーテル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコール-p-アルキルフェニルエーテル誘導体；
【0033】ポリエチレングリコールモノペンタン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタン酸エステル、ポリエチレングリコールモノノナン酸エステル、ポリエチレングリコールモノデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノウンデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノドデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノテトラデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノペンタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノ

ノヘキサデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノノナデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノイコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘニコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノドコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノテトラコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノペンタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノノナコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリアコンタン酸エステルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル誘導体などを挙げることができる。これらのポリエーテルは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0034】ポリエーテルのGPC法による重量平均分子量は、通常、300~300,000、好ましくは300~200,000、特に好ましくは300~100,000である。

【0035】また、(B)成分を構成するポリエステルとしては、炭素数2~12の脂肪族鎖およびエステル結合を繰り返し単位中に含む化合物を挙げることができ、例えば、ポリカプロラクトン、ポリピバロラクトン、ポリエチレンオキサレート、ポリエチレンマロネート、ポリエチレンスクシネート、ポリエチレングリタレート、ポリエチレンアジベート、ポリエチレンビメレート、ポリエチレンスベレート、ポリエチレンアゼラート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンオキサレート、ポリプロピレンマロネート、ポリプロピレンスクシネート、ポリプロピレングリタレート、ポリプロピレンアジベート、ポリプロピレンビメレート、ポリプロピレンスベレート、ポリプロピレンアゼラート、ポリプロピレンセバケート、ポリブチレンオキサレート、ポリブチレンマロネート、ポリブチレンスクシネート、ポリブチレングリタレート、ポリブチレンアジベート、ポリブチレンビメレート、ポリブチレンスベレート、ポリブチレンアゼラート、ポリブチレンセバケート、ポリオキシジエチレンオキサレート、ポリオキシジエチレンマロネート、ポリオキシジエチレンスクシネート、ポリオキシジエチ

レングリタレート、ポリオキシジエチレンアジベート、ポリオキシジエチレンビメレート、ポリオキシジエチレンスベレート、ポリオキシジエチレンアゼラート、ポリオキシジエチレンセバケートなどの脂肪族ポリエステル類、およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテル、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエステル、トリエトキシシリルエステル、トリプロポキシシリルエステル、トリメトキシシリルメチルエステル、トリエトキシシリルメチルエステル、2-トリメトキシシリルエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエステル、3-トリメトキシシリルプロピルエステル、3-トリエトキシシリルプロピルエステルなどの脂肪族ポリ

エステルアルキルエーテル誘導体及び脂肪族ポリエステルアルキルエステル誘導体が挙げられる。これらのポリエステルは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0036】ポリエステルのGPC法による重量平均分子量は、通常、300～300,000、好ましくは300～200,000、特に好ましくは300～100,000である。

【0037】さらに、(B)成分を構成するポリカーボネートとしては、繰返し単位中の炭素数が2～12の脂肪族ポリカーボネートを挙げることができ、例えば、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリトリメチレンカーボネート、ポリテトラメチレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリヘプタメチレンカーボネート、ポリオクタメチレンカーボネート、ポリノナメチレンカーボネート、ポリデカメチレンカーボネート、ポリオキシジエチレンカーボネート、ポリ-3,6-ジオキソオクタナカーボネート、ポリ-3,6,9-トリオキシウンデカンカーボネート、ポリオキシジプロピレンカーボネート、ポリシクロペンタンカーボネート、ポリシクロヘキサナカーボネートなどの脂肪族ポリカーボネート、およびそのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエステル、トリエトキシシリルエステル、トリプロポキシシリルエステル、トリメトキシシリルメチルエステル、トリエトキシシリルメチルエステル、2-トリメトキシシリルエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエステル、3-トリメトキシシリルプロピルエステル、3-トリエトキシシリルプロピルエステルなどの脂肪族ポリ

これらのポリカーボネートは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0038】ポリカーボネートのGPC法による重量平均分子量は、通常、300～300,000、好ましくは300～200,000、特に好ましくは300～100,000である。

【0039】さらに、(B)成分を構成するポリアンハイドライドとしては、炭素数2～12の脂肪族ジカルボン酸から得られるポリアンハイドライドが挙げられ、例えば、ポリオキサリクアンハイドライド、ポリマロニックアンハイドライド、ポリスクシニックアンハイドライド、ポリグルタリクアンハイドライド、ポリアジピクアンハイドライド、ポリビメリクアンハイドライド、ポリスベリクアンハイドライド、ポリアゼラリクアンハイドライド、ポリセバシクアンハイドライドなどの脂肪族ポリアンハイドライド、およびそのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエステル、トリエトキシシリルエステル、トリプロポキシシリルエステル、トリメトキシシリルメチルエステル、トリエトキシシリルメチルエステル、2-トリメトキシシリルエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエステル、3-トリメトキシシリルプロピルエステル、3-トリエトキシシリルプロピルエステルなどの脂肪族ポリアンハイドライドアルキルエステル誘導体などが挙げられる。これらのポリアンハイドライドは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0040】ポリアンハイドライドのGPC法による重量平均分子量は、通常、300～300,000、好ましくは300～200,000、特に好ましくは300～100,000である。

【0041】さらに、(B)成分を構成する(メタ)アクリル系重合体としては、ポリオキシエチル基、ポリオキシプロピル基、アミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基の群より選ばれた少なくとも1種を有する(メタ)アクリル系重合体が挙げられる。上記(メタ)アクリル系重合体は、アクリル酸、メタクリル酸、上記官能基を有するアクリル酸誘導体、上記官能基を有するメタクリル酸誘導体、上記官能基を有さないアクリル酸エステルおよび上記官能基を有さないメタクリル酸エステルより構成される。

【0042】上記官能基を有するアクリル酸誘導体の具体例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジプロピレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、

メトキシジブロビレングリコールアクリレート、メトキシポリブロビレングリコールアクリレート、エトキシジブロビレングリコールアクリレート、エトキシポリブロビレングリコールアクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジエチルアミノエチルアクリレート、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、グリシジルアクリレートなどのモノアクリレート類；ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートなどのジアクリレート類；などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0043】上記官能基を有するメタクリル酸誘導体の具体例としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシジエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジブロビレングリコールメタクリレート、ポリブロビレングリコールメタクリレート、メトキシジブロビレングリコールメタクリレート、メトキシポリブロビレングリコールメタクリレート、エトキシジブロビレングリコールメタクリレート、エトキシポリブロビレングリコールメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、グリシジルメタクリレートなどのモノメタクリレート類；ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジブロビレングリコールジメタクリレート、ポリブロビレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリレート類；などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0044】上記官能基を有さないアクリル酸エステル具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、ter-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、テトラデシルアクリレート、ヘキサデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシプロピルアクリレ

ート、2-エトキシプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルカルビトールアクリレート、ノニルフェニルアクリレート、ノニルフェニルカルビトールアクリレート、ジシクロペンチニルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレートなどのモノアクリレート類；エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジアクリレート、2, 2-ビス(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパンなどのジアクリレート類；トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのトリアクリレート類；ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどのテトラアクリレート類などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0045】上記官能基を有さないメタクリル酸エステルの具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、ter-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-メトキシプロピルメタクリレート、2-エトキシプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルカルビトールメタクリレート、ノニルフェニルメタクリレート、ノニルフェニルカルビトールメタクリレート、ジシクロペンチニルオキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどのモノメタクリレート類；エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパンなどのジメタクリレート類；トリメチロールエタントリエタクリレート、トリメチロールプロパントリエタクリレートなどのトリメタクリレート類などが挙げられる。これらは、1種または2種以上を同時に使用してもよい。

【0046】本発明において、ポリオキシエチル基、ポ

リオキシプロピル基、アミド基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、グリシジル基の群より選ばれた少なくとも1種を有する(メタ)アクリル系重合体は、アクリル酸、メタクリル酸、上記官能基を有するアクリル酸誘導体および上記官能基を有するメタクリル酸誘導体を、上記(メタ)アクリレート系重合体を構成する全モノマーに対して通常5モル%以上、好ましくは10モル%以上、特に好ましくは20モル%以上含む。アクリル酸、メタクリル酸、上記官能基を有するアクリル酸誘導体および上記官能基を有するメタクリル酸誘導体が5モル%未満の場合は得られる硬化物塗膜中の空隙のサイズが大きくなり微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましくない。

【0047】本発明において、(メタ)アクリレート系重合体は、上記アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸誘導体およびメタクリル酸誘導体以外のラジカル重合性モノマーを40モル%以下共重合していてもよい。ラジカル重合性モノマーとしては、アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル、メチルビニルケトンなどの不飽和ケトン、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族化合物などを挙げることができる。

【0048】本発明において、(メタ)アクリル系重合体のGPC法による平均分子量は、1,000~20,000、好ましくは1,000~50,000である。

【0049】以上の(B)成分は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。本発明において上記(B)成分を用いることで、得られる塗膜の密度を低下させ、低誘電率を達成することができ、半導体素子などにおける層間絶縁膜として有用である。(B)成分の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)100重量部に対し、通常、1~80重量部、好ましくは5~65重量部である。1重量部未満では、誘電率を下げる効果が小さく、一方、80重量部を超えると、機械的強度が低下する。

【0050】(C)溶媒

本発明の膜形成用組成物は、(A)成分および(B)成分を、通常、(C)溶媒に溶解または分散してなる。この(C)溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール

ル、*n*-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0051】エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2,4,2-メチルペンタンジオール-2,4,ヘキサジオール-2,5,ヘプタンジオール-2,4,2-エチルヘキサジオール-1,3,ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0052】これらアルコールのうち、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが好ましい。

【0053】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-

ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチオンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどのβ-ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0054】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルピペリジン、N-アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0055】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノn-ペンチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジ

エチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。以上の(C)溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0056】本発明の膜形成用組成物は、(A)成分を構成する化合物(1)~(3)を加水分解および/または縮合する際に、同様の溶媒を使用することができる。具体的には、(A)成分を構成する化合物(1)~(3)を溶解させた溶媒中に水または上記(C)溶媒中で希釈した水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、アルカリ触媒は、溶媒中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0~100℃、好ましくは15~90℃である。

【0057】その他の添加剤

本発明の膜形成用組成物には、さらに(D)酸触媒による加水分解縮合物や、(E)界面活性剤などの成分を添加してもよい。

【0058】(D)酸触媒による加水分解縮合物；

(D)酸触媒による加水分解縮合物は、(A)成分を構成する化合物(1)~(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を、酸触媒の存在下に、加水分解・縮合して得られる。なお、上記(D)成分を構成する化合物(1)~(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、R¹ O-基、R² O-基、R³ O-基およびR⁴ O-基の総量1モルあたり、0.25~5モルの水を用いることが好ましく、0.3~3モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.25~5モルの範囲内であれば、塗膜の均一性が低下する恐れがなく、また、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れも少ないためである。ここで、酸触媒の種類としては、上記(A)加水分解縮合物の調製の際に用いられることのあるpH調整剤である無機酸や有機酸と同様であるので、その説明は省略する。なお、酸触媒としては、有機酸が好ましい。上記酸触媒の使用量も、化合物(1)~(3)中のR¹ O-基、R² O-基、R³ O-基およびR⁴ O-基で表される基の総量1モルに対して、通常、0.00001~0.5モル、好ましくは0.00005~0.1モルである。酸触媒の使用量が上記範囲内であれば、反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ない。

【0059】このようにして得られる(D)加水分解縮合物の分子量は、GPC(屈折率、粘度、光散乱測定)法による重量平均分子量で、好ましくは500~30万、さらに好ましくは700~20万、特に好ましくは1,000~10万である。500未満では、塗膜の均一性が低下する場合があります。一方、30万より大きい場合は、貯蔵安定性が得られない場合がある。また、このようにして得られる(D)加水分解縮合物も、粒子状の

形態をとっていないことにより、基板状への塗布性が優れるという特徴を有している。粒子状の形態をとっていないことは、例えば透過型電子顕微鏡観察（TEM）により確認される。

【0060】本発明の膜形成用組成物において、（D）成分を添加することで、得られる塗膜の機械的強度をさらに向上させることができる。（D）成分の添加量は、（A）成分（完全加水分解縮合物換算）100重量部に對し、好ましくは200重量部以下、さらに好ましくは180重量部以下、特に好ましくは150重量部以下であり、200重量部を超えると、十分な低誘電率が得られない場合がある。

【0061】（E）界面活性剤；（E）界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらに、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げることができる。

【0062】膜形成用組成物の調製方法

本発明の膜形成用組成物を調製するに際しては、例えば、（C）溶媒中、（A）成分を構成する化合物（1）～（3）を混合して、水を連続的または断続的に添加して、加水分解し、縮合し、（A）成分を調製したのち、これに（B）成分を添加すればよく、特に限定されない。

【0063】本発明の組成物の調製方法の具体例としては、下記①～④の方法などを挙げることができる。

①（A）成分を構成する化合物（1）～（3）、アルカリ触媒および（C）溶媒からなる混合物に、所定量の水を加えて、加水分解・縮合反応を行ったのち、（B）成分を混合する方法。

②（A）成分を構成する化合物（1）～（3）、アルカリ触媒および（C）成分からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行なったのち、（B）成分を混合する方法。

③（A）成分を構成する化合物（1）～（3）、アルカリ触媒、（B）成分および（C）成分からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行う方法。

④（A）成分を構成する化合物（1）～（3）、アルカリ触媒、（B）成分および（C）成分からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行なう方法。

【0064】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および上記（C）溶媒による希釈によって行われる。

【0065】このようにして得られる本発明の組成物は、必要に応じて、フィルターでろ過したのち、使用することができる。フィルターは、ポリエステル、ポリカーボネート、セルロース、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリエーテルサルホン、四フッ化エチレン（PTFE）、ポリアミドなどの材質のものを使用することができる。好ましくは、孔径0.05 μ m以下のPTFE製のフィルターを用いることが、組成物中の異物を除去し、得られる塗膜の均一性が優れる点で好ましい。上記のようなフィルターは、材質や孔径の異なるものを組み合わせて使用することができ、また、同一材質や孔径の異なるものを、複数個組み合わせて使用することもできる。

【0066】本発明の組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては、半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられる。また、塗布方法としては、スピコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。本発明の組成物は、特にシリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの上に塗布され、絶縁膜とすることに適している。

【0067】この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンズなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行なうことができる。この加熱方法としては、形成した塗膜を、①上記（B）成分の沸点もしくは分解温度未満の温度で加熱して（A）成分を一部硬化させ、次いで上記（B）成分の沸点もしくは分解温度以上の温度から最終硬化温度まで加熱し、低密度の硬化物とする方法、②上記（B）成分の沸点もしくは分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させ、低密度の硬化物とする方法などが挙げられる。

【0068】また、上記の（A）成分の硬化速度と（B）成分の蒸発速度もしくは分解速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。通常、（B）成分の沸点または分解温度は、250～450℃、好ましくは250～400℃であるので、塗膜は最終的にはこの温度以上に加熱される工程を含む。この工程は、減圧状態もしくは不活性ガス下で行われるのが好ましい。

【0069】このようにして得られる本発明の低密度化膜は、膜密度が、通常、0.35～1.2g/cm³、好ましくは0.4～1.1g/cm³、さらに好ましくは0.5～1.0g/cm³である。膜密度が0.35g/cm³未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2g/cm³を超えると、低誘電率が得られない。この膜密度の調整は、本発明における膜形成用組成

物中の(B)成分の含有量により、容易に調整することができる。

【0070】また、本発明の低密度化膜は、BJH法による細孔分布測定において、10nm以上の空孔が5%以下と少なく、微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましい。この塗膜中の微細孔は、本発明の(B)成分を用いることで達成できる。

【0071】さらに、本発明の低密度化膜は、吸水性が低い点に特徴を有し、例えば、塗膜を127℃、2.5atm、100%RHの環境に1時間放置した場合、放置後の塗膜のIRスペクトル観察からは塗膜への水の吸着は認められない。この吸水性は、本発明における膜形成用組成物に用いられる化合物(2)のテトラアルコキシシラン類の量により、調整することができる。

【0072】さらに、本発明の低密度化膜の誘電率は、低誘電率であり、通常、2.7~1.2、好ましくは2.6~1.2、さらに好ましくは2.5~1.2である。この誘電率は、本発明の塗膜形成用組成物中の(B)成分の含有量により調整することができる。

【0073】本発明の低密度膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

【0074】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、各種の評価は、次のようにして行なった。

【0075】重量平均分子量

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(屈折率、粘度、光散乱測定)法により測定した。

試料溶液：シラン化合物の加水分解縮合物を、固形分濃度が0.25%となるように、10mMのLiBrを含むメタノールで希釈し、GPC(屈折率、粘度、光散乱測定)用試料溶液とした。

装置：東ソー(株)製、GPCシステム モデル GPC-8020

東ソー(株)製、カラム Alpha 5000/3000

ビスコテック社製、粘度検出器および光散乱検出器
モデル T-60 デュアルメーター

キャリア溶液：10mMのLiBrを含むメタノール

キャリア送液速度：1ml/min

カラム温度：40℃

【0076】貯蔵安定性

本発明の組成物80mlを容量100mlのガラス製ねじ口瓶に入れて密閉し、40℃オートクレーブ中で1ヶ月放置した。放置前後のサンプルを2,500rpm、31秒のスピンコート条件で塗布し、実施例の方法で焼成したときの膜厚を光学式膜厚計(Rudolph Technologies社製、Spectra Laser 200)にて測定し、その変化率{[(放置後のサンプルの膜厚-放置前のサンプルの膜厚)/放置前のサンプルの膜厚]×100}を算出し、下記基準にて評価した。

◎：膜厚変化率< 5%

○：膜厚変化率<10%

×：膜厚変化率≥10%

【0077】誘電率

得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の誘電率を測定した。

膜密度

密度は、膜の膜厚と膜の面積から求めた体積と、膜の重量から算出した。

細孔分布

得られた硬化物の細孔分布を、COULTER社製、OMNISORP 100/360 SERIESを用いてBJH法で測定し、下記基準に従って評価した。

○：100nm以上の細孔が5%以下。

×：100nm以上の細孔が5%を超える。

弾性率(ヤング率)

得られた膜を、ナノインデントーXP(MST社製)を用いて、連続剛性測定法により測定した。

【0078】吸水性

得られた塗膜を127℃、2.5atm、100%RHの環境に1時間放置し、放置後の塗膜のIRスペクトルを観察した。放置前の塗膜のIRスペクトルと比較して、3,500cm⁻¹付近のH、Oに起因する吸収の有無を観察し、吸水性を下記基準に従い評価した。

○：吸収無し

×：吸収有り

【0079】参考例1[(A)成分の調製]

25%アンモニア水溶液5g、超純水320gおよびエタノール600gの混合溶液中にメチルトリメトキシシラン15g(完全加水分解縮合物換算7.4g)とテトラエトキシシラン20g(完全加水分解縮合物換算5.8g)を加え60℃で3時間反応をさせたのち、プロピレングリコールモノプロピルエーテル200gを加え、その後、減圧下で全容液量140gとなるまで濃縮し、

その後、酢酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液10gを添加し、固形分含有量8.8%の組成物溶液を得た。得られた(A)成分の重量平均分子量は、520万であった。

【0080】参考例2〔(A)成分の調製〕

25%アンモニア水溶液5gの代わりに、40%メチルアミン水溶液5gを用いた以外は、参考例1と同様の操作を行ない、固形分含有量8.8%の組成物溶液を得た。得られた(A)成分の重量平均分子量は、100万であった。

参考例3〔(D)成分の調製〕

テトラメトキシシラン101.3g(完全加水分解縮合物換算;40.0g)、メチルトリメトキシシラン203.0g(完全加水分解縮合物換算;100.0g)、ジメチルジメトキシシラン97.3g(完全加水分解縮合物換算;60.0g)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル559.3g、メチル-n-ベンチルケトン239.7gの混合溶液に、マレイン酸1.0g(触媒/SiOR=0.001mol比)を水157.7g($H_2O/SiOR=1.0$ mol比)に溶かした水溶液を、室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させたのち、減圧下で全溶液量1,000gになるまで濃縮し、固形分含有量20%の(D)成分を得た。得られた(D)成分の重量平均分子量は、3,000であった。

【0081】実施例1

参考例1で得られた(A)成分溶液100.00gと、(B)成分として、ポリエチレングリコール600〔和*

＊光純薬(株)製〕1.0gとを混合し、固形分含有量9.7%の組成物溶液を得た。得られた組成物を、8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法により塗布し、大気中80℃で5分間、次いで窒素下200℃で5分間加熱したのち、さらに真空中で340℃、360℃、380℃の順で、それぞれ、30分間ずつ加熱し、さらに真空中で425℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。得られた膜の評価結果を表1に示す。

【0082】実施例2

- 10 参考例2で得られた(A)成分溶液100.00gと、(B)成分として、ポリエチレングリコール600〔和光純薬(株)製〕1.0gと、参考例3で得られた(D)成分溶液5.0gとを混合し、固形分含有量10.2%の組成物溶液を得た。得られた組成物を、8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法により塗布し、大気中80℃で5分間、次いで窒素下200℃で5分間加熱したのち、さらに真空中で340℃、360℃、380℃の順で、それぞれ、30分間ずつ加熱し、さらに真空中で425℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。得られた膜の評価結果を表1に示す。

【0083】比較例1

実施例1において、ポリエチレングリコール600を使用しない以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、基板に塗布し加熱して、膜を形成した。得られた膜の結果を表1に示す。

【0084】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
貯蔵安定性	○	○	○
誘電率	2.0	2.0	2.4
膜密度(g/cm ³)	0.9	0.9	1.2
細孔分布	○	○	○
弾性率(GPa)	3.0	3.5	5.1
吸水性	○	○	○

【0085】

【発明の効果】本発明によれば、貯蔵安定性に優れ、得られる膜が低密度、低誘電率、低吸水性で、かつ空隙サ

イズが小さい、膜形成用組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 塩田 淳
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 山田 欣司
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 4J002 BG052 BG062 BG132 CF032
CF092 CG012 CG042 CH012
CP021 CP031 CP081 CP181
CQ032 GQ01 GQ05
4J038 CG002 CH122 CH142 CH152
CH192 DD002 DE002 DF002
DL031 DL051 DL071 KA04
KA06 NA04 NA17 NA21 NA26
PA19 PB09 PC02 PC03 PC04